Ueber

Benzochinoncarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von

John Ulric Nef
aus Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

München 1886.

Ueber

Benzochinoncarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von

John Ulric Nef
aus Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

München 1886.

Ueber

Benzochinoncarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von

Moritz Ehrle
aus Landsberg, Oberbayern

München 1886.

Dem Gedächtniſs

meines theuren Vaters

gewidmet.

Dem Gedächtnis

meines theuren Vaters

Von Derivaten des Benzochinons kennt man Chlor-, Brom-, Oxy-, Nitro- und Amidoverbindungen, aber auffallender Weise sind keine carboxylirten Derivate bekannt.

Vorliegende Experimentaluntersuchung wurde in der Absicht unternommen, diese Lücke auszufüllen und zwar ging ich dabei vom Durol aus, um so auch zu der Chinontetracarbonsäure, $C_6O_2(CO_2H)_4$, zu gelangen, welcher Körper ein besonderes Interesse darbietet, da er dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Krokonsäure besitzt:

$C_{10}O_{10}H_4$	$C_5O_5H_2$
Chinontetracarbonsäure	Krokonsäure.

Die Vermuthung, dafs die Krokonsäure mit der Chinontetracarbonsäure identisch sei, ist schon von Basarow*) ausgesprochen worden. Nietzki und Benckiser**) haben indessen vor Kurzem gezeigt, dafs die Krokonsäure die Zusammensetzung $C_5O_5H_2$ besitzt, weshalb eine Identität mit

*) Dict. de chimie par Wurtz, tome 2, 1363.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 293, 772.

einem Derivat des Benzols unmöglich ist und die folgende Experimentaluntersuchung liefert endlich durch die Darstellung der Chinontetracarbonsäure eine weitere Bestätigung für die Verschiedenheit beider Substanzen.

Wenn das Resultat meiner Arbeit in dieser Beziehung auch ein nur negatives gewesen ist, so hat doch andererseits das Studium der Chinontetracarbonsäure zur Kenntnifs einer Reihe von merkwürdigen Körpern geführt, welche zu dem Succinylobernsteinsäureester und seinen Abkömmlingen in sehr naher Beziehung stehen.

Was die Eigenschaften der Carbonsäuren des Benzochinons betrifft, so hat es sich gezeigt, dafs dieselben unbeständig sind und dafs das Carboxyl leicht durch andere Gruppen, wie zum Beispiel durch die Nitrogruppe, verdrängt wird. Im Allgemeinen aber zeigen sie die gröfste Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten mit anderen Chinonderivaten, indem sie durch Reduction in die Hydrochinonverbindung übergeführt werden können, welche durch Oxydation mit Leichtigkeit das ursprüngliche Chinonderivat regenerirt.

Eigenthümlicherweise giebt es aber mehrere carboxylirte Paradioxybenzolderivate, die nicht zum entsprechenden Chinon oxydirt werden können.

Die Chinonbildung bei carboxylirten Paradioxyverbindungen konnte nur bewerkstelligt werden bei sechsfach substituirten Benzolderivaten, welche überhaupt eine gröfsere Beständigkeit zeigen als die nicht vollständig substituirten.

Experimenteller Theil.

Den Ausgangspunkt meiner Versuche bildete das Durol und die Durylsäure. Das Material verdanke ich der chemischen Fabrik von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock, die mir mit der gröfsten Bereitwilligkeit zuerst das Durol und zuletzt die Durylsäure darstellte.

Das Durol wurde aus reinem Brompseudocumol, $C_6H.Br.CH_3.H.CH_3.CH_3$ (Schmelzpunkt 71°), nach der Fittig'schen Synthese mit Jodmethyl und Natrium*) dargestellt. Das angewandte Durol siedete zwischen 185 und 220° und enthielt neben Durol in geringer Menge einen bei 170° siedenden flüssigen Begleiter und auch einen gegen 240° siedenden und über 100° schmelzenden Körper.

Die Durylsäure wurde aus reinem Pseudocumidin, $C_6H_2NH_2(CH_3)_3$ (1 : 2 : 4 : 5), nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt**).

Die Ausbeute an Durylonitril ist viel geringer als bei den niederen Homologen; trotzdem ist dies weitaus die ergiebigste und billigste Methode zur Darstellung der Durylsäure und das erhaltene Product besteht nur aus reiner, bei 149° schmelzender Säure.

Der Gang der Untersuchung war nun folgender: Das Durol wurde in Dinitrodurol und in Durolchinon übergeführt. Da es nicht gelang auf diese Weise durch Oxydation der Methylgruppen zu Carbonsäuren zu kommen, wurde das Durol selbst auf Durylsäure verarbeitet, welche sich leicht in Dinitrodurylsäure überführen läfst. Die Dinitrodurylsäure wurde dann in das Durylsäurechinon und in Pyromellithsäurechinonester übergeführt.

I. Ueberführung von Durol in Durolchinon.

1) *Dinitrodurol* wurde dargestellt genau nach den Angaben von Jannasch und Fittig*).

5 g Durol werden langsam in 40 g reine rauchende Salpetersäure eingetragen, indem man die Temperatur nie

*) Jannasch und Fittig, Zeitschrift für Chemie 1870, 161.

) Haller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18, 93.

über 0° steigen läfst. Die Partikeln bewegen sich lebhaft auf der Oberfläche und lösen sich unter vorübergehender tiefer Braunfärbung auf. Man läfst zwei Stunden stehen, wobei viel Dinitrodurol in farblosen Prismen ausfällt und giefst dann auf Eis, wodurch sich das ganze Dinitrodurol als flockiger Niederschlag abscheidet. Das erhaltene Product wird durch Krystallisation aus Alkohol von einem als Nebenproduct entstehenden Oel befreit. Man bekommt so das reine Dinitrodurol in farblosen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 205°. Seine Eigenschaften stimmen völlig mit den von Jannasch und Fittig angegebenen überein. Es löst sich leicht in Benzol und Aether, in heifsem Alkohol schwer und sehr wenig in kaltem. Es sublimirt leicht in Nadeln unzersetzt und zeigt sich gegen Oxydationsmittel sehr beständig, so dafs es nicht möglich war, eine Methylgruppe darin zu oxydiren. Verdünnte Salpetersäure (eine Mischung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. concentrirter Salpetersäure, 1 Vol. Wasser) war nach zweitägigem Erhitzen am Rückflufskühler ohne Wirkung. Mit Chromsäure und Eisessig wurde die Substanz gröfstentheils zerstört.

2) *Von Reductionsmitteln* wird das Dinitrodurol auffallend schwer angegriffen. Zur Reduction wird eine heifse, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung der Substanz (nie mehr als 3 g auf einmal) in Eisessig mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt. Das Zink wird aus der stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung concentrirt und dann alkalisch gemacht. Es fällt das Diamidodurol in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Dem Filtrat wird durch Aether nur noch wenig Substanz entzogen.

Das Diamidodurol wurde nicht analysirt, sondern direct in Durolchinon übergeführt. Es löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, schwerer in Aether und wird leicht durch den

Sauerstoff der Luft in Lösung oder in feuchtem Zustande grün gefärbt.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Eine Lösung des salzsauren Salzes wird mit Leichtigkeit durch Eisenchlorid, Platinchlorid, Natriumnitrit in Durolchinon übergeführt. Mischt man Platinchlorid und eine Lösung des salzsauren Salzes mit Alkohol, so fällt nach einigem Stehen in der Kälte Ammoniumchloroplatinat beinahe quantitativ aus und Durolchinon bleibt in Lösung. Diese auffallend leichte Abspaltung der Amidogruppen unter Chinonbildung wurde auch bei der Diamidodurylsäure beobachtet.

Durch Eisenchlorid tritt ebenfalls Chinonbildung mit grofser Leichtigkeit ein, und dieses Reagens wurde angewandt bei der Darstellung von Durolchinon.

Eine Lösung von salzsaurem Diamidodurol wurde mit viel Eisenchlorid in der Kälte versetzt. Es tritt zuerst eine tief grüne Färbung ein, die sofort einer gelben Platz macht: dann krystallisirt das Chinon in gelben Nadeln aus. Diese wurden abfiltrirt und das Filtrat mit Aether extrahirt. Auf diese Weise bekommt man das Durolchinon sofort rein und in quantitativer Ausbeute. Isolirt man aber das Diamidodurol nicht bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, sondern setzt direct, nachdem man das Zink gefällt hat, das Eisenchlorid hinzu, so bekommt man das Chinon als dunkles und stark verunreinigtes Product.

Durolchinon ist ein Körper von grofser Beständigkeit und starkem Krystallisationsvermögen. Aus heifsem Ligroïn krystallisirt er in langen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111°.

0,1220 g Substanz gaben 0,3259 CO_2 und 0,0815 H_2O.

	Berechnet für $C_6(CH_3)_4O_2$	Gefunden
C	73,18	72,86
H	7,32	7,42.

Durolchinon ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf und sublimirt bei Wasserbadtemperatur in langen prächtigen gelben Nadeln, die einen stechenden schwachen Chinongeruch besitzen. Es ist aber sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform; leicht in heifsem Ligroïn, aber wenig in kaltem. In Wasser und Alkalien ist es kaum löslich. Es gelingt nicht auf irgend eine Weise die Methylgruppen zu Carboxyl zu oxydiren. Durch Anwendung von Oxydationsmitteln in alkalischer wie in saurer Lösung wird die Substanz vollständig zerstört. Dagegen ist das Chinon auffallend beständig gegen concentrirte Salpetersäure: es löst sich leicht darin, wird aber selbst bei langem Erhitzen auf dem Wasserbad kaum angegriffen.

Das Durolchinon wird leicht durch Schütteln mit Zinkstaub und Natronlauge sowie durch Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung reducirt, das Chinon krystallisirt aber sofort beim Schütteln mit Luft wieder aus.

Durch Zinkstaub und Eisessig entsteht eine farblose Lösung und auf Zusatz von Wasser fällt eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz aus, die gegen 210° schmilzt und durch Eisenchlorid oder Salpetersäure wieder zum Chinon oxydirt wird.

II. Ueberführung von Durol in Dinitrodurylsäure.

1) *Durylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$. — Jannasch*) hat gezeigt, dafs bei langem Erhitzen von Durol mit verdünnter Salpetersäure zwei Säuren in ungefähr gleichen Quantitäten entstehen, von denen die eine, die Durylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$, mit Wasserdampf flüchtig, die andere, die Cumidinsäure, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$, nicht flüchtig ist. Bei meinen Versuchen strebte ich danach, eine möglichst gute Ausbeute an Duryl-

*) Zeitschrift f. Chem. 1870, 449 und 1871, 33.

säure zu bekommen. Ich habe gefunden, dafs man Durol mit verdünnter Salpetersäure am Rückflufskühler blofs 3 bis 4 Stunden kocht und dann die gebildete Säure vom unangegriffenen Durol trennt, nur Durylsäure entsteht.

Durylsäure ist ebenfalls das einzige Oxydationsproduct beim Behandeln einer Lösung von Durol in Eisessig mit einer berechneten Menge von Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst *). Die Ausbeute an Durylsäure ist aber in diesem Fall nicht so gut wie bei der Anwendung folgender Methode.

20 g Durol wurden 3 bis 4 Stunden mit 500 cbcm verdünnter Salpetersäure [1 Vol. concentrirter Salpetersäure (1,4) zu 3 Vol. Wasser] unter Zusatz von Thonstücken (um Stofsen zu vermeiden) erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen abfiltrirt. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgezogen und das unveränderte Durol noch zweimal mit verdünnter Salpetersäure oxydirt.

Bei dem zweiten und dritten Ausziehen mit Soda hinterbleibt ein schwach gelbes Oel, welches durch Aether leicht von der Sodalösung getrennt werden kann. Das durch Abdestilliren des Aethers erhaltene Oel ist stickstoffhaltig und wird bei weiterem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wenig angegriffen **). Aus den vereinigten Sodaauszügen

---

*) Gifsmann, Ann. Chem. **216**, 205.

**) Das Oel besitzt einen eigenthümlichen campherartigen Geruch und löst sich sehr leicht in Aether. Eine Analyse des Oeles, sowie eines daraus durch Abkühlen und Pressen zwischen Filtrirpapier erhaltenen festen Productes (Schmelzpunkt 35 bis 40°) gab Zahlen, die annähernd für Mononitrodurol passen. Indessen giebt das Oel beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure kein Dinitrodurol, und es ist daher eher möglich, dafs hier ein Salpetrigsäureester eines trimethylirten Benzylalkohols vorliegt. Dies wird noch wahrscheinlicher durch den Umstand, dafs bei der Oxydation des Oels mit Kaliumpermanganat in Sodalösung Säuren entstehen, die stickstofffrei sind. Es gelang mir hierbei eine Säure zu isoliren, die alle Eigenschaften der

scheidet Salzsäure unreine Durylsäure als flockigen Niederschlag ab, der zunächst zur Entfernung der Nitroproducte mit Zinkstaub und Eisessig behandelt und darauf mit Wasserdampf destillirt wurde. Da hierbei nichts zurückblieb, war keine Cumidinsäure gebildet worden. Die so erhaltene Durylsäure zeigte den Schmelzpunkt 149° und alle Eigenschaften stimmten mit den von Jannasch *) angegebenen überein. Sie ist schwer löslich selbst in siedendem Wasser und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen mit Wasserdampf. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Durol 15 bis 20 g rohe Durylsäure und 20 bis 22 g Nebenproduct.

Bei den weiteren Versuchen wurde die durch Salzsäure aus den Sodaauszügen abgeschiedene rohe Durylsäure ohne Weiteres auf Dinitrodurylsäure verarbeitet.

2) *Dinitrodurylsäure*, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3CO_2H$. — Das Nitriren von Durylsäure nach der Methode von Gifsmann wurde nicht vortheilhaft gefunden, da die Reaction zu heftig vor sich geht. Folgende Methode liefert die Dinitrodurylsäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

20 g fein zerriebener, bei 100° getrockneter Durylsäure wurden in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf — 10 bis — 15° abgekühlt. Es wird so schnell wie möglich eine Lösung von 28 g Salpeter in reiner concentrirter Schwefelsäure unter stetigem Umrühren hinzugesetzt, indem man dafür sorgt, dafs die Temperatur nie über + 5° steigt.

Die Lösung wird anfangs tief dunkelbraun gefärbt, gegen Ende hellgelb, während die Dinitrodurylsäure sich zum Theil ausscheidet.

Pyromellithsäure besafs und deren Silbersalz bei der Analyse für pyromellithsaures Silber stimmende Zahlen gab.

*) Zeitschr. f. Chem. 1870, 449.

Man läfst nun bei gewöhnlicher Temperatur 4 bis 5 Stunden oder über Nacht stehen und gieſst dann vorsichtig auf Eis. Die als schwach gelber flockiger Niederschlag sich abscheidende Nitrosäure wird abfiltrirt und sorgfältig gewaschen.

Hat man reine Durylsäure angewandt, so ist das nitrirte Product ohne Weiteres genügend rein, operirte man aber mit roher Durylsäure, so muſs die Nitrosäure durch das Kalksalz gereinigt werden *). Das Rohproduct wurde mit Wasser und fein zerriebenem Marmor bis zur neutralen Reaction auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abfiltriren scheidet sich beim Eindampfen das Kalksalz allmählich in glänzenden strahlenförmig gruppirten Nadeln aus. Beim Erhitzen auf dem Platinblech explodirt es lebhaft.

0,3155 g bei 180° getrocknet gaben 0,0760 $CaSO_4$, entsprechend 7,10 pC. Ca; berechnet 7,32 pC.

Die freie Säure wird durch Salzsäure als ein schwach gelbes amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 205° gefällt und zeigt alle von Gifsmann *) erwähnten Eigenschaften. Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in prächtigen filzigen farblosen Nadeln.

III. Ueberführung von Dinitrodurylsäure in Durylsäurechinon.

1) *Diamidodurylsäure,* $C_6(NH_2)_2(CH_3)_3CO_2H$.

Zur Reduction der Dinitrodurylsäure wird die heifse Lösung der Substanz in Eisessig mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugesetzt. Eine heftige Reaction tritt ein, schliefslich wird die Lösung farblos.

Nun wird heifs vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat mit drei bis vier Volumen Wasser verdünnt.

*) Gifsmann, Ann. Chem. **216**, 208.

Beim Erkalten krystallisirt die Diamidodurylsäure beinahe vollständig aus in farblosen seideglänzenden, filzigen Nadeln. Die in Lösung bleibende Substanz gewinnt man nach Fällung des Zinks und Eindampfen der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Reinigung wurde die Diamidosäure mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Beim Trocknen auf 110° verliert sie Krystallwasser.

0,1642 g wasserfrei gaben 0,1105 H_2O und 0,371 CO_2.

0,0950 „ „ „ 12 cbcm Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	61,85	61,62
H	7,22	7,48
N	14,42	14,10.

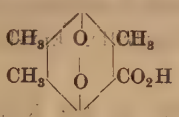
Die Zahlen für Kohlenstoff bekam ich zuerst immer ungefähr 1 pC. zu niedrig, weil die Substanz beim Erhitzen zusammenklebt und die letzten Spuren von Krystallwasser daher schwer zu entfernen sind.

Diamidodurylsäure bildet Salze mit Basen und mit Mineralsäuren. Das salzsaure und schwefelsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Fügt man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid in der Kälte hinzu, so wird der Diamidokörper unter Ausscheidung von Ammoniumchloroplatinat quantitativ in Durylsäurechinon übergeführt. Ganz ebenso wirken salpetrigsaures Natron oder Eisenchlorid.

Die Diamidodurylsäure löst sich schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leichter in heifsem; in Aether ist sie kaum löslich. Sie schmilzt gegen 221° unter Zersetzung. Mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 140° erhitzt bildet sie ein Acetylderivat. Dasselbe wurde nach Entfernung des Essigsäureanhydrids in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure in

farblosen kleinen, anscheinend quadratischen Tafeln gefällt. Es schmilzt bei 275°; bei stärkerem Erhitzen sublimirt eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, die in Alkalien unlöslich ist.

2) *Durylsäurechinon oder Pseudocumolchinoncarbonsäure*:



entsteht quantitativ, wenn man eine salzsaure Lösung von Diamidodurylsäure mit viel Eisenchlorid versetzt und eine Stunde lang unter häufigem Schütteln stehen läfst. Es treten keine Farbenreactionen ein; die gelbe Lösung hat einen schwachen, aber deutlichen Chinongeruch. Bei genügender Concentration krystallisirt ein Theil der Chinoncarbonsäure in goldgelben Rhomboëdern aus. Man extrahirt die Flüssigkeit 3 bis 4 mal mit Aether und trocknet die ätherische Lösung, welche darauf beim Verdunsten eine dunkelgelbe, schwach chinonartig riechende Substanz hinterläfst. Folgt man genau der gegebenen Vorschrift, so hat man blofs die Spuren von anhaftendem Eisenchlorid mit wenig Wasser zu entfernen, um ein analysenreines Product zu bekommen.

Erwärmt man dagegen mit Eisenchlorid, oder versucht man die Dinitrodurylsäure, ohne das Diamidoderivat zu isoliren, direct in das Chinon überzuführen, so sind die erhaltenen Producte sehr unrein und nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Die erhaltenen Krystalle bilden sehr charakteristische, tief goldgelbe, federförmig gruppirte Nadeln von deutlichem Chinongeruch. Im Capillarrohr erhitzt wird der Körper bei 127 bis 129° röthlich und zersetzt sich vollständig bei 130° unter Gasentwicklung.

I. 0,1340 g Substanz gaben 0,3038 CO_2 und 0,0650 H_2O.

II. 0,1530 g „ „ 0,3460 „ „ 0,0760 „

	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_3COOH$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,85	61,83	61,68
H	5,15	5,40	5,52.

Durylsäurechinon löst sich leicht in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, mehr in heifsem (wobei der Chinongeruch besonders deutlich hervortritt), krystallisirt daraus aber nur schwierig.

Mit Benzol entsteht in der Kälte eine gelbe Lösung, welche sich beim Erwärmen tief roth färbt.

Das Durylsäurechinon unterscheidet sich von anderen Chinonen durch seine Leichtzersetzlichkeit und seine Nichtflüchtigkeit. Als Säure verdrängt es lebhaft Kohlensäure aus Carbonaten. In Alkalien und Ammoniak löst es sich mit tief gelber Farbe. Die Lösungen können theilweise ohne Veränderung eingedampft werden. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es indessen durchaus den übrigen wahren Chinonen. So zum Beispiel wird es in alkalischer wie in saurer Lösung mit Leichtigkeit in die entsprechende Hydrochinonverbindung übergeführt, die durch Oxydation wieder das ursprüngliche Chinonderivat liefert. Ein dem Chinhydron entsprechendes Zwischenproduct habe ich nicht erhalten können. Mit Phenol und Resorcin reagirt es unter Bildung von dunkelroth gefärbten Verbindungen.

Neutrales Hydroxylamin wirkt nur reducirend ein. Bei zweitägigem Stehenlassen einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin bildet sich eine gelbe, leicht zersetzliche stickstoffhaltige Säure, vermuthlich das Chinonoxim.

Von den Salzen des Durylsäurechinons wurde das Silbersalz durch Zusatz einer concentrirten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes zu einer Lösung von Silbernitrat dargestellt,

wobei es in goldgelben Nadeln ausfällt, die wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem löslich sind. Das Salz ist unbeständig gegen Wärme und Licht und verpufft lebhaft beim schnellen Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1460 g gaben 0,2125 CO_2, 0,0410 H_2O und 0,0525 Ag.

	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_3COOAg$	Gefunden
C	39,87	39,70
H	2,99	3,12
Ag	35,88	35,96.

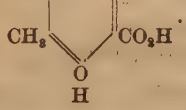
Aus einer concentrirten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt:

Bleiacetat das Bleisalz als unlöslichen gelben amorphen Niederschlag.

Chlorbaryum das Barytsalz zum Theil als einen krystallinischen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst.

Kupfersulfat das Kupfersalz als einen blafsgelben, schwerer löslichen körnigen Niederschlag.

3) *Dioxydurylsäure oder Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure,*



Durylsäurechinon läfst sich leicht und quantitativ in alkalischer, wie auch in saurer Lösung reduciren. Bei den ersten Versuchen reducirte ich in alkalischer Lösung mit Zinkstaub. Eine verdünnte Lösung der Substanz in wenig Natronlauge wird mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Umschütteln versetzt. Es tritt zuerst eine deutlich grüne, dann eine violette Färbung ein und schliefslich wird die Lösung farblos. Dann wird sofort mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt.

Beim Abdampfen des Aethers hinterbleibt eine weifse amorphe Masse von charakteristischem süfslichen Geruch — die Dioxydurylsäure.

Da dieses Verfahren wegen der Unbeständigkeit der Dioxydurylsäure in alkalischer Lösung unsicher ist, empfiehlt es sich mehr, die Reduction mit schwefliger Säure auszuführen, welche sofort ein reines Product liefert.

Uebergiefst man fein zerriebenes Durylsäurechinon mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure, so verwandelt sich die ganze Masse, ohne sich aufzulösen, beim Schütteln in der Kälte in die Dioxydurylsäure.

Um ein völlig farbloses Product zu bekommen, wurde das Chinon mit schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden erhitzt und das mittelst Aether isolirte, immer noch schwach gelblich gefärbte Product aus wässeriger schwefliger Säure umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man die Dioxydurylsäure in farblosen Kügelchen, die aus radial gruppirten Nadeln bestehen. Bei raschem Steigen des Thermometers schmilzt sie unter Zersetzung gegen 210°.

I. 0,1432 g bei 110° getrocknet gaben 0,3208 CO_2 und 0,0840 H_2O.
II. 0,1556 g „ 110° „ „ 0,3485 „ „ 0,0890 „

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CH_3)_2COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,27	61,10	61,08
H	6,13	6,52	6,36.

Dioxydurylsäure löst sich in Alkohol und Aether leicht, schwer in Benzol und Chloroform, wenig in kaltem Wasser, aber bedeutend leichter in heifsem.

Durch Eisenchlorid wird eine verdünnte alkoholische Lösung unter schwacher, aber deutlicher Grünfärbung in Durylsäurechinon übergeführt. In derselben Weise wirkt Salpetersäure (1,4) schon in der Kälte.

Die alkalischen Lösungen der Säure sind unbeständig und färben sich an der Luft schnell gelb, roth, rothviolett und schliefslich tief violett.

Eine ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silbernitrat in der Kälte.

Bleiacetat giebt einen farblosen amorphen Niederschlag mit dem neutralen Ammoniaksalz.

4) *Durylsäurechinonäthylester*

entsteht leicht bei 24 stündigem Stehen des Silbersalzes des Durylsäurechinons mit einer trockenen ätherischen Lösung von überschüssigem Jodäthyl. Die ätherische, mit Soda gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterläfst beim Verdunsten ein gelbes Oel, das beim Reiben mit einem Glasstab in goldgelben, radial gruppirten Nadeln erstarrt.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn, in dem sie leicht in der Wärme löslich ist, wurde die Substanz rein erhalten.

0,1225 g gaben 0,2902 CO_2 und 0,0706 H_2O.

	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_3CO_2C_2H_5$	Gefunden
C	64,86	64,61
H	6,31	6,40.

Der Aethylester schmilzt bei 51°, ist geruchlos und sublimirt mit Leichtigkeit und unzersetzt in gelben Nadeln. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus Ligroïn krystallisirt er in gelben Nadeln. In Wasser oder in verdünnter Natronlauge ist er in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge auf 60° wird er langsam verseift.

5) *Dioxydurylsäureäthylester.*

Der Ester des Durylsäurechinons wird leicht durch schweflige Säure reducirt. Digerirt man ihn kurze Zeit mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure bei 60°, so

fällt beim Erkalten der Dioxydurylsäureäthylester in farblosen Nadeln aus.

Zur Reinigung für die Analyse wurde der Körper durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung ausgefällt, wobei er sich in farblosen spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkt 109° und von schwach süfslichem Geruch ausscheidet.

0,0935 g gaben 0,2185 CO_2 und 0,060 H_2O.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CH_3)_3CO_2C_2H_5$	Gefunden
C	64,29	63,73
H	7,14	7,13.

Dioxydurylsäureäthylester löst sich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn. In kaltem Wasser ist er wenig, in heifsem bedeutend mehr löslich. In Natronlauge löst er sich farblos auf; beim Erwärmen aber tritt Verseifung ein und die Lösung wird tief violett gefärbt.

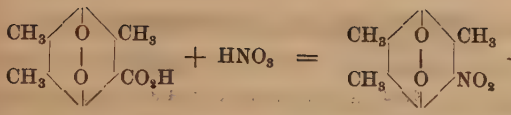
Durch Eisenchlorid wird er in alkoholischer Lösung unter schwach grüner Färbung oxydirt zu dem Durylsäurechinonäthylester. Salpetersäure (1,4) führt ihn ebenfalls in das Chinon über. Es wurde kein dem Chinhydron entsprechendes Zwischenproduct beobachtet.

6) *Verhalten des Durylsäurechinons gegen concentrirte Salpetersäure.*

Behandelt man Durylsäurechinon mit Salpetersäure (1,4), so löst es sich in der Kälte unverändert auf.

Erwärmt man aber gelinde auf dem Wasserbad, so findet starke Gasentwickelung statt und auf Zusatz von Wasser fällt eine prächtig gelbe Substanz aus, die in Alkalien unlöslich und daher keine Säure ist.

Die weitere Untersuchung zeigte, dafs das Carboxyl des Durylsäurechinons durch eine Nitrogruppe, und zwar in quantitativer Weise, verdrängt wird nach der Gleichung :

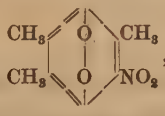


Die resultirende Verbindung, Nitropseudocumolchinon, gehört zu den beständigsten Chinonen. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, wie locker das Carboxyl in den Chinoncarbonsäuren gebunden ist.

Auch durch Erhitzen von Durylsäurechinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenem Rohr wird unter Rothfärbung der Flüssigkeit Kohlensäure abgespalten. Es war mir leider aus Mangel an Material nicht möglich, das Reactionsproduct genauer zu untersuchen.

Diese Thatsachen stimmen mit dem Verhalten der Paradioxyterephtalsäure überein, welche nach Herrmann *) bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht ein Terephtalsäurechinon, sondern unter Abspaltung von $2\,CO_2$ Nitranilsäure liefert.

Nitropseudocumolchinon,



entsteht quantitativ aus Durylsäurechinon, wenn man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure (1,4) auf dem Wasserbad etwa eine halbe Stunde erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört.

Bei Zusatz von Wasser fällt das Chinon vollständig und analysenrein aus, in goldgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113°.

0,1485 g gaben 0,3023 CO_2 und 0,0655 H_2O.

0,230 g „ 15 cbcm Stickstoff bei 16° und 710 mm Druck.

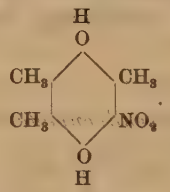
---

*) Ann Chem. **211**, 343.

	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_3(NO_2)$	Gefunden
C	55,38	55,52
H	4,62	4,9
N	7,18	7,09.

Nitropseudocumolchinon gehört, wie das Durolchinon, zu den beständigsten der Chinonderivate. Es sublimirt leicht und unzersetzt und wird durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Salpetersäure wenig angegriffen. Es besitzt eine aufserordentlich grofse Krystallisationsfähigkeit. Man erhält es durch Krystallisation aus Salpetersäure, Ligroïn, oder besonders schön aus verdünntem Alkohol, in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 113° und von deutlichem, schwach chinonartigem Geruch. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, ist aber unlöslich in Wasser oder Alkalien.

7) *Nitropseudocumolhydrochinon,*



Nitropseudocumolchinon wurde mit wenig Alkohol und einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° für mehrere Stunden erwärmt. Das Rohr ist nach dem Abkühlen mit goldgelben langen spiefsigen Nadeln gefüllt, die ohne Weiteres analysenrein sind und durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure nicht verändert werden.

Aus Aether krystallisirt die Substanz in langen breiten Nadeln von goldgelber Farbe und vom Schmelzpunkt 106°.

0,1797 g gaben 0,3592 CO_2 und 0,0902 H_2O.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CH_3)_3 . NO_2$	Gefunden
C	54,82	54,52
H	5,58	5,58.

Nitropseudocumolhydrochinon ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig. In heifsem Wasser ist es etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in breiten gelben Nadeln. Durch Natronlauge wird es blauviolett gefärbt und mit schwach grünlich-gelber Farbe aufgelöst.

Eisenchlorid oder concentrirte Salpetersäure führen es mit Leichtigkeit in das Chinon über.

Reducirt man eine Lösung von Nitropseudocumolchinon oder -hydrochinon in Eisessig mit Zinkstaub, so entsteht eine farblose Lösung, die an der Luft sehr schnell tief rothviolett gefärbt wird. Neutralisirt man mit Natriumcarbonat nach Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff, so entzieht Aether eine ziemlich dunkelroth gefärbte Substanz. Sie giebt mit Salzsäure ein farbloses, schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz.

IV. Ueberführung von Dinitrodurylsäure in Chinontetracarbonsäureäthylester.

1) *Dinitropyromellithsäure* *).

Die Oxydation der drei Methylgruppen in der Dinitrodurylsäure gelingt leicht mit Kaliumpermanganat und liefert eine nahezu quantitative Ausbeute. Eine Lösung von 20 g bei 100° getrockneter Dinitrodurylsäure und von 50 g trockenem kohlensauren Kali in zwei Litern Wasser wurde auf dem Wasserbad erwärmt und langsam mit etwas weniger als der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung (72 g) versetzt.

*) Die directe Ueberführung von Pyromellithsäure in Dinitropyromellithsäure scheint nicht ausführbar zu sein, da diese Säure ohne Veränderung mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter 10 Stunden lang auf 150° erhitzt werden kann. Auch das Burkhardt'sche Verfahren, wodurch bekanntlich die Terephtalsäure nitrirt wird (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 145), war vollständig erfolglos.

Anfangs verläuft die Oxydation schnell, gegen Ende sehr langsam und ist erst nach 4 bis 5 Tagen vollendet.

Die filtrirte und stark concentrirte Lösung wird nun mit concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und darauf viermal mit Aether extrahirt.

Es bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers eine weifse Masse zurück, die eine Mischung von der drei- und der vierbasischen Säure ist.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Trennungsmethode als sehr scharf. Das Gemenge wird in Wasser gelöst und mit fein zerriebenem Marmor bis zur neutralen Reaction erhitzt. Zu dem ziemlich concentrirten Filtrat wird Weingeist so lange hinzugesetzt (etwa 2 Volumen), bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Das Kalksalz der vierbasischen Säure fällt so vollständig in schwach gelblichen Nadeln aus, während das Kalksalz der dreibasischen Säure in Lösung bleibt und überhaupt nicht durch Zusatz von Weingeist gefällt werden kann.

Die dreibasische Säure wurde dann durch weitere Behandlung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von kohlensaurem Kali quantitativ in die vierbasische Säure übergeführt. Die Methylgruppe der dreibasischen Säure wird nur äufserst langsam, bei Anwendung von 10 g in vier Tagen, oxydirt.

Die Ausbeute bei der Oxydation ist eine sehr gute, 20 g Dinitrodurylsäure gaben 20 bis 23 g reine wasserfreie Dinitropyromellithsäure.

Das Kalksalz der Dinitropyromellithsäure wurde durch Lösung in Wasser und Ausfällen mit Weingeist gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war es rein. Es hat eine schwach gelbe Farbe. Auf 180° im Luftbad erhitzt verliert es das Krystallwasser und färbt sich schön gelb.

I. 0,1260 g gaben 0,0802 $CaSO_4$.

II. 0,1602 g „ 0,1022 „

	Berechnet für $C_6(NO_2)_2[(CO_2)_2Ca]_2$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	19,05	18,73	18,76.

Um nun die freie Säure zu bekommen, wurde das reine Kalksalz in Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt reine Dinitropyromellithsäure zurück. Sie ist vollständig farblos, riecht sehr stark sauer und löst Marmor in der Kälte unter starker CO_2-Entwickelung. Aus Aether oder Wasser krystallisirt sie in sehr langen seideglänzenden Nadeln. Sie ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, noch leichter in heifsem und zerfliefst in Aether. Sie wird auch von Alkohol und Eisessig gelöst, ist aber unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Mit Ausnahme des Blei-, Silber- und Barytsalzes sind die Salze der Säure leicht löslich in Wasser; die meisten wurden durch Weingeist daraus gefällt.

Das Barytsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in heifsem. Man kann die drei und vierbasischen Säuren auch durch die Barytsalze trennen, da das Barytsalz der dreibasischen Säure viel leichter in Wasser löslich ist.

Im Capillarrohr erhitzt verliert die Säure Wasser (100 bis 160°) und wird schwach gelb. Höher erhitzt wird sie immer dunkler gelb und zersetzt sich, je nachdem man langsam oder rasch erhitzt, zwischen 208 und 225° unter starker Gasentwickelung.

Bei längerem Erhitzen im Luftbad auf 140° zersetzt sich die Säure und wird goldgelb gefärbt. Die bei 100° getrocknete Säure ist wasserfrei, wie aus der Fällung als Silbersalz abgeleitet wurde.

I. 10,2 g gaben 22,5 Silbersalz; berechnet 22,88 Silbersalz.
II. 21,3 g „ 47,6 „ „ „ 47,77 „

Das Silbersalz fällt auf Zusatz einer sorgfältig mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure zu einer Lösung von Silbernitrat als ein goldgelber amorpher Niederschlag, der lichtbeständig ist und bei 100° getrocknet wurde.

Da es beim Erhitzen lebhaft verpufft, wurde es für die Analyse mit Kupferoxyd gemischt.

I. 0,3954 g gaben 0,2278 CO_2 und 0,0210 H_2O.
II. 0,4115 g „ 0,2340 „ „ „ 0,0120 „
0,223 g „ 0,1650 AgCl, resp. 0,1242 Ag.
0,5668 g „ 18,75 cbcm Stickstoff bei 7° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_6(NO_2)_2(CO_2Ag)_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	15,55	15,71	15,51
H	—	0,59	0,32
Ag	55,96	55,70	—
N	3,63	3,73	—

Dinitropyromellithsäure wird sehr schwer durch Säuren esterificirt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung bildete sich selbst nach zweitägigem Stehen kein neutraler Ester und auch nach zweitägigem Erhitzen mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure wurde nur sehr wenig neutraler Ester gefunden.

Gegen Reductionsmittel zeigt die Säure ein charakteristisches Verhalten. Mit allen Reductionsmitteln in alkalischer wie auch in saurer Lösung tritt eine tief rothe Färbung ein. Aether entzieht den sauren Lösungen die rothe Substanz und färbt sich dabei roth mit stark gelbrother Fluorescenz.

Diese rothe Substanz konnte durch andauerndes Kochen mit den meisten Reductionsmitteln nicht weiter reducirt werden. Sie ist unzweifelhaft, wie aus den weiter unten beschriebenen Resultaten mit dem Dinitropyromellithsäureäthylester ersichtlich wird, die freie Diamidopyromellithsäure.

Anders verläuft die Reduction bei Anwendung von granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, indem dabei eine gelbe Flüssigkeit entsteht, die von Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen wird.

Die dreibasische Säure, Methylparadinitrotrimellithsäure, $C_6(NO_2)_2CH_3(CO_2H)_3$, die man neben Dinitropyromellithsäure bei der Oxydation von Dinitrodurylsäure erhält, bildet ein Kalksalz, das in Wasser zerfliefslich ist. Basisches Bleiacetat giebt mit dem neutralen Ammoniaksalz ein schön gelbes basisches Bleisalz. Das Silbersalz wird nur durch längeres Kochen mit Silbernitrat ausgefällt. Es bildet schwer lösliche blätterige gelbe Krystalle. Die freie Säure ist nicht leicht löslich in kaltem Wasser, wohl aber in heifsem. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. In salzsäurehaltigem Wasser ist sie sehr schwer löslich in der Kälte und man bekommt sie daraus in weifsen Nädelchen.

2) *Dinitropyromellithsäuretetraäthylester.*

Diesen Ester habe ich in gröfseren Mengen aus dem Silbersalz der Dinitropyromellithsäure mit Jodäthyl dargestellt. Das neutrale Silbersalz kann quantitativ gefällt werden, wenn man eine Lösung von 20 g Dinitropyromellithsäure mit Ammoniak sorgfältig neutralisirt und langsam unter stetigem Umschütteln zu einer auf 50° erwärmten Lösung von Silbernitrat (50 g, etwa 10 g über die berechnete Menge) hinzusetzt.

Es wurde bei 100° getrocknet, über Nacht mit Jodäthyl ($1^1/_2$ Mal die berechnete Menge) und trockenem Aether stehen gelassen und dann noch 5 bis 6 Stunden zur vollständigen Beendigung der Reaction auf dem Wasserbad erwärmt.

Die ätherische Lösung wurde vom Jodsilber abfiltrirt, mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und dann mit

Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der reine Ester zurück. Er wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, woraus man ihn in verzweigten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° bekommt.

0,1155 g gaben 0,2006 CO_2 und 0,0465 H_2O.

	Berechnet für $C_6(NO_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$	Gefunden
C	47,37	47,38
H	4,39	4,47.

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwerer in Aether. Aus heifsem Alkohol oder Ligroïn krystallisirt er in prächtigen Nadeln. In alkoholischem Ammoniak löst er sich unter vorübergehender Rothfärbung.

Die Ausbeute bei der Darstellung des Esters war selten über 60 pC.

3) *Diamidopyromellithsäuretetraäthylester.*

Bei Reduction des Dinitropyromellithsäureäthylesters bekommt man immer zunächst einen prächtig rothen Körper, den ich lange als Azopyromellithsäureäthylester betrachtete. Trotz aller Bemühungen aber gelang es mir nicht, diesen Körper ohne Stickstoffeliminirung weiter zu reduciren. Ich dachte deshalb, dafs hier vielleicht eine innere Azoverbindung vorhanden wäre, da der Körper unzersetzt sublimirt und versuchte durch eine Dampfdichtebestimmung sein Moleculargewicht zu ermitteln, was jedoch nicht gelang.

Immerhin waren die analytischen Zahlen bei der Verbrennung nicht genau, besonders fand ich den Wasserstoffgehalt stets zu hoch. Später, als ich den Körper in gröfserer Menge in den Händen hatte und im reinsten Zustand analysirte, fand ich, dafs er Zahlen gab, die genau auf Diamidopyromellithsäureäthylester stimmen. Durch die Darstellung eines prächtigen farblosen Diacetylderivats habe ich

endlich den Beweis geführt, dafs in der That der Körper die Diamidoverbindung ist.

Die tief feuerrothe Farbe des Diamidokörpers ist übrigens jetzt nicht mehr auffallend, da v. Baeyer*) in neuester Zeit in seinen Untersuchungen über den Succinylobernsteinsäureester gezeigt hat, dafs der Paradiamidoterephtalsäureester die Farbe des rothen chromsauren Kalis besitzt.

Zur Reduction des Nitropyromellithsäureesters verfährt man am besten folgendermafsen, wobei eine quantitative Ausbeute erzielt wird.

Die Substanz wird in Eisessig gelöst, die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt und nach Zusatz von wenig Wasser mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Schütteln versetzt.

Wenn ein Zusatz von mehr Zinkstaub nicht mehr heftig einwirkt und die rothe Farbe der Lösung in eine gelbe übergeht, wird heifs vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat langsam unter Umrühren in viel Wasser gegossen. Es fällt der Diamidokörper in gelben Flocken aus, die sich bald in einen tief rothen krystallinischen Niederschlag verwandeln. Zur Reinigung wurde der Körper in Aether gelöst und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Die Substanz krystallisirt dabei in tief feuerrothen vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen aus. Die Prismenflächen besitzen einen hohen glasigen Glanz. Oft sehen die Krystalle sehr rhomboëderähnlich aus.

Die Krystalle wurden mechanisch ausgelesen und bei 100° getrocknet. Sie zeigten den Schmelzpunkt 134° und sublimirten ohne Zersetzung und ohne Rückstand.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 430.

Die über den Schmelzpunkt erhitzte und wieder erstarrte Substanz erinnert lebhaft an Siegellack.

I. 0,1231 g gaben 0,2447 CO_2 und 0,0675 H_2O.
II. 0,1774 g „ 0,3554 „ „ 0,1044 „
III. 0,1842 g „ 0,3681 „ „ 0,1036 „
0,2970 g „ 20,3 cbcm Stickstoff bei 19° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	54,55	54,21	54,64	54,50
H	6,06	6,09	6,54	6,25
N	7,07	7,47	—	—

Diamidopyromellithsäureäthylester zeigt schwach basische Eigenschaften. Fügt man concentrirte Salzsäure hinzu, so wird er farblos, bleibt aber ungelöst. Setzt man 1 Vol. Wasser hinzu, so geht beim Erwärmen allmählich Alles in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das farblose Salz wieder in Nadeln aus. Fügt man aber zur heifsen Lösung des Salzes in Salzsäure mehr Wasser hinzu, so krystallisirt die rothe Substanz in prächtigen rhombischen Tafeln aus.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwach gelber Farbe auf; bei Zusatz von Wasser fällt sie unverändert aus.

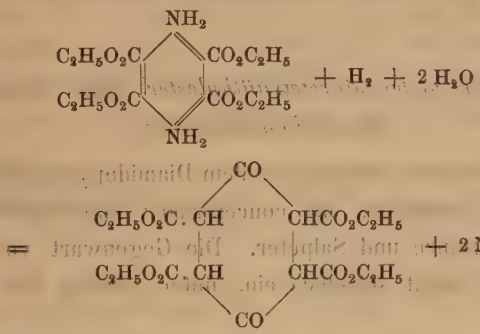
Der Diamidokörper löst sich leicht in Eisessig und Alkohol. In Aether löst er sich mit rother Farbe und starker gelbrother Fluorescenz. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali bekommt man nach Ansäuern und Extrahiren mit Aether dieselbe roth fluorescirende Lösung, wie bei der Reduction der Dinitropyromellithsäure selbst.

Bei Behandlung einer alkoholischen Lösung der Substanz mit Schwefelsäure (1 Th. concentrirte Schwefelsäure zu 1 Th. Wasser) und Zinkstaub in der Wärme wird der Diamidokörper leicht reducirt und es fällt nach dem Filtriren und Zusatz von Wasser eine in farblosen Nadeln krystallisirende

Substanz aus. Dieselbe ist stickstofffrei und es wurde deshalb angenommen, dafs sie Pyromellithsäureester sei.

Die genauere Untersuchung der Substanz, nachdem v. Baeyer beobachtet hatte dafs der Paradiamidoterephtalsäureester bei der Reduction in den Succinylobernsteinsäureester übergeht, zeigte indessen, dafs sie identisch ist mit dem weiter unten beschriebenen Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester, und durch Ueberführung des Productes in Dioxypyromellithsäureester und Chinontetracarbonsäureester verschwand der letzte Zweifel über die Identität der beiden Substanzen.

Es wird also der Diamidopyromellithsäureester nach der folgenden Gleichung reducirt :



Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Platinchlorid oder salpetrigsaures Natron in saurer Lösung führen den Diamidokörper nicht in das Chinon über. Chromsäure und Eisessig wie auch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wirken nur zerstörend ein. Durch concentrirte Salpetersäure wird er in das entsprechende Chinon übergeführt.

4) *Diacetyldiamidopyromellithsäureäthylester.*

Dieser Körper wird beim 4 bis 5 stündigen Erhitzen der Diamidoverbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 140° gebildet. Bei Zusatz von Alkohol fällt die Substanz

gröfstentheils schon aus, nach Entfernung des Essigsäureanhydrids wurde sie zweimal aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Man bekommt sie so in völlig farblosen glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°.

0,1161 g gaben 0,2342 CO_2 und 0,0614 H_2O.

	Berechnet für $C_6(CO_2C_2H_5)_4(NHCOCH_3)_2$	Gefunden
C	55,00	55,01
H	5,83	5,88.

Der Körper löst sich leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Er ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, schwerer in Aether. Beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge konnte er nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden. Es ist dies eine häufig beobachtete Erscheinung bei Amidosäuren.

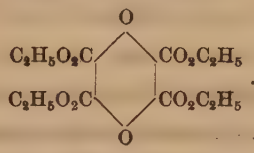
5) *Chinontetracarbonsäuretetraäthylester oder Pyromellithsäurechinonäthylester.*

Dieser Körper entsteht aus dem Diamidopyromellithsäureester beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Salpeter. Die Gegenwart von salpetriger Säure wirkt schädlich ein, unter Bildung von öligen Producten.

Die beste Ausbeute (50 bis 55 pC.) erhielt ich bei der folgenden Methode : 5 g Diamidopyromellithsäureester wurden in 40 cbcm reiner Salpetersäure (1,4) gelöst und zwei Stunden lang in der Kälte sich selbst überlassen. Die Substanz löst sich zuerst mit gelber Farbe ohne Veränderung auf. Darin tritt allmählich Dunkelfärbung ein und es beginnt das Chinon auszukrystallisiren. Nach etwa einer Stunde fängt eine langsame stetige Gasentwicklung an. Man rührt deshalb von Zeit zu Zeit um. Beim Eingiefsen in Wasser fällt das Chinon vollständig in gelben Nadeln aus. Aus Alkohol zweimal um-

krystallisirt bekommt man es in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 149°.

Die Analyse bestätigte die Formel :



0,1375 g gaben 0,2756 CO_2 und 0,0662 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	54,55	54,66
H	5,15	5,35.

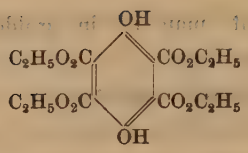
Der Körper, welcher eine chinongelbe Farbe besitzt, ist geruchlos und unzersetzt leicht sublimirbar und gehört unzweifelhaft zu den wahren Chinonkörpern. Gegen concentrirte Salpetersäure ist er sehr beständig und wird selbst bei andauerndem Kochen wenig angegriffen. Er ist wenig löslich in der Kälte in Alkohol und Aether, in der Wärme dagegen beträchtlich.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf ihn, in neutraler wie in saurer Lösung, nur reducirend ein, so dafs die Darstellung eines Oxims unmöglich war. In Kalilauge ist er unlöslich, bei gelinder Erwärmung wird er flüssig und dunkel gefärbt und geht in Lösung.

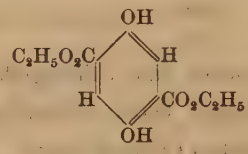
Bei Verseifung mit der berechneten Menge Kalilauge entsteht Dioxypyromellithsäure. Auch beim Verseifen in saurer Lösung mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure entsteht Dioxypyromellithsäure und nicht wie erwartet wurde das Pyromellithsäurechinon.

6) *Dioxypyromellithsäureäthylester oder Hydrochinontetracarbonsäureäthylester.*

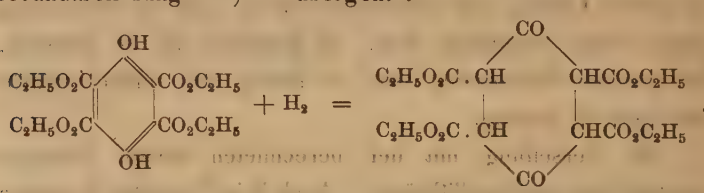
Bei der Reduction von Chinontetracarbonsäureester mit Zinkstaub und Eisessig wird die gelbe Lösung sofort entfärbt, unter Bildung des Hydrochinontetracarbonsäureesters :



Dieser Körper besitzt nun, wie im Folgenden gezeigt werden soll, die auffallendste Aehnlichkeit mit dem von Herrmann *) entdeckten Chinondihydrodicarbonsäureester, welcher nach den Untersuchungen von v. Baeyer **) als Paradioxyterephtalsäureester aufzufassen ist :



Von grofsem Interesse ist besonders das Verhalten des Hydrochinontetracarbonsäureesters gegen Reductionsmittel, indem derselbe ganz analog der Entstehung des Succinylobernsteinsäureesters aus Paradioxyterephtalsäureester in ein vollständig reducirtes Benzolderivat — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring ***) — übergeht :



Die so entstandene Verbindung, Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester ***), ist in allen ihren Eigenschaften dem Succinylobernsteinsäureester täuschend ähnlich und wird unter anderem bei der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff-

---

*) Ann. Chem. **211**, 327.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 428.

***) v. Baeyer : Ueber Nomenclatur. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 160.

lösung glatt wieder in den Hydrochinontetracarbonsäureester übergeführt.

Zur Reduction des Chinontetracarbonsäureesters wurde die Substanz in Eisessig gelöst und unter gelinder Erwärmung Zinkstaub hinzugesetzt. Die gelbe Lösung verwandelt sich sofort in eine beinahe farblose Lösung, die eine prächtige, rein blaue Fluorescenz zeigt. Durch Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung fällt das Hydrochinonderivat in anscheinend farblosen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt.

I. 0,1280 g gaben 0,2564 CO_2 und 0,0676 H_2O.
II. 0,1475 „ „ 0,2934 „ „ 0,0752 „

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54,27	54,62	54,25
H	5,53	5,86	5,66.

Hydrochinontetracarbonsäureester krystallisirt in hellgelben Nadeln, die einen bläulichen Schimmer besitzen. Er schmilzt bei 126 bis 128° und sublimirt, vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, unzersetzt. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig unter Bildung von prächtig rein blau fluorescirenden Lösungen; die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1,4) geht die Substanz glatt in das Chinon über. Durch Bromdämpfe wird sie selbst bei tagelanger Einwirkung nicht angegriffen. In verdünnter Natronlauge löst sie sich mit gelber Farbe unverändert auf; durch concentrirte Natronlauge wird dagegen ein tief zinnoberroth gefärbtes Natriumsalz ausgeschieden, welches auch durch Natriumäthylat in trockener ätherischer Lösung gebildet wird. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt leicht Verseifung ein

und es scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz in Prismen aus.

Paradioxyterephtalsäureester giebt sehr ähnlich gefärbte Natriumsalze und mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Die Lösungen zeigen ebenfalls eine starke, rein blaue Fluorescenz.

7) *Dioxypyromellithsäure oder Hydrochinontetracarbonsäure.*

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird der Dioxypyromellithsäureester leicht verseift; das Product, Dioxypyromellithsäure, zeigt eine grofse Aehnlichkeit mit der Paradioxyterephtalsäure *).

2 g Dioxypyromellithsäureester wurden mit dem Doppelten der berechneten Menge (4 g) Kalilauge auf dem Wasserbad eine Stunde erwärmt. Die Lösung wird dunkelgelb und fluorescirt grün. Es wurde mit Essigsäure neutralisirt und essigsaures Blei hinzugesetzt.

Das Bleisalz wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die gelbe grün fluorescirende Lösung wurde vom Schwefelblei filtrirt und in einem Kolben stark eingeengt. Bei ziemlicher Concentration fällt beim Erkalten eine in vier und in sechsseitigen Prismen krystallisirende Substanz beinahe vollständig aus.

Durch Krystallisation aus wenig heifsem Wasser wird sie in schwach gelben Prismen erhalten. Dieselben erwiesen sich als metallhaltig. Bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der heifsen Lösung derselben fällt reine Dioxypyromellithsäure beinahe vollständig aus in schwach gelben breiten platten Nadeln.

Die bei 100° getrocknete Säure enthält noch $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,1227 g gaben 0,1706 CO_2 und 0,0339 H_2O.

*) Ann. Chem. **211**, 335.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CO_2H)_4 + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden
C	38,64	37,92
H	2,87	3,07.

Höher erhitzt (auf 150°) verlor die Substanz nicht nur das Krystallwasser, sondern zersetzte sich weiter.

Die bei 100° getrocknete Dioxypyromellithsäure besitzt eine blafsgelbe Farbe und ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unter Bildung von gelben, grün fluorescirenden Lösungen. In Wasser löst sie sich ziemlich leicht, besonders in heifsem. Durch Zusatz einer Mineralsäure wird sie ausgefällt. Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive, rein blaue Färbung, die auch nach tagelangem Stehen mit viel überschüssigem Eisenchlorid nicht verschwindet.

Beim Erhitzen im Reagensrohr schmilzt sie bei hoher Temperatur unter Wasserverlust und es sublimirt ohne Rückstand zu lassen eine rein gelbe Substanz in spiefsigen Nadeln von einem grünlichen Schimmer, welche wahrscheinlich das Dianhydrid ist. Dieselbe löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe und rothgelber Fluorescenz. Beim Schütteln mit Luft erscheint ein violetter Schimmer an den Wänden des Reagensrohres. Nach einigem Stehen oder schneller beim Kochen wird die Lösung gelb mit grüner Fluorescenz.

Die löslichen Salze der Säure zeigen in wässeriger Lösung eine gelbe Farbe mit grünlicher Fluorescenz.

Näher untersucht wurde das *Silbersalz*.

Dasselbe wird dargestellt durch Zusatz einer Lösung des neutralen Ammoniumsalzes zu einer Lösung von Silbernitrat in der Kälte. Es fällt als ein citrongelber flockiger Niederschlag. In trockenem Zustand ist es lichtbeständig. Bei raschem Erhitzen verpufft es; bei langsamem sublimirt eine gelbe flüchtige Substanz.

0,2283 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1394 CO_2 und 0,0114 H_2O.

0,0562 g gaben 0,0338 Silber.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(CO_2Ag)_4$	Gefunden
C	16,80	16,65
H	0,28	0,55
Ag	60,51	60,14.

Das Bleisalz wird durch Bleiacetat als hellgelber flockiger Niederschlag gefällt. Chlorbaryum giebt einen körnigen, schwach gelben Niederschlag. Das *Natronsalz* ist charakteristisch. Kocht man die freie Säure mit concentrirter Natronlauge, so fällt es vollständig aus in schwach gelben Prismen (monoklin?), die in Natronlauge selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich sind.

Versucht man die Dioxypyromellithsäure zur entsprechenden Chinontetracarbonsäure zu oxydiren, so stöfst man auf unerwartete Schwierigkeiten. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure wird die Säure in der Kälte nicht angegriffen, da sie ungelöst bleibt; bei gelinder Erwärmung aber wird sie unter stürmischer Gasentwicklung gelöst und wie es scheint ganz zerstört.

Auch mit Chromsäure entsteht bei gelinder Erwärmung eine heftige Gasentwicklung. Kaliumpermanganat oxydirt die Substanz in der Kälte in neutraler oder saurer Lösung, aber selbst bei Anwendung des Dreifachen der theoretischen Menge konnte nur viel unangegriffene Dioxypyromellithsäure nachgewiesen werden. Beim tagelangen Stehenlassen der Säure mit viel Eisenchlorid verschwindet die blaue Färbung nicht und die Säure bleibt unverändert.

Ferner sei daran erinnert, dafs der Chinontetracarbonsäureester beim Verseifen in alkalischer und in saurer Lösung Dioxypyromellithsäure liefert.

Einen ähnlichen Widerstand gegen Chinonbildung fand

ich bei der Paradioxybenzoësäure und deren Aethylester und ich habe mich vergeblich bemüht, dieselben zu Chinonen zu oxydiren. Die freie Säure spaltet schon bei gelinder Erwärmung mit Eisenchlorid Kohlensäure ab und es wird Chinon frei. Der Ester wird entweder nicht angegriffen, oder dann gleich vollständig zerstört.

Aehnliche Erfahrungen machte Brunner*) bei der Toluhydrochinoncarbonsäure. Hantzsch und Löwig**) konnten den Paradioxyterephtalsäureester nicht in das entsprechende Chinon überführen, obwohl es Ihnen gelang, ein weiteres Oxydationsproduct zu isoliren.

8) *Paradiketohexamethylentetracarbonsäureäthylester.*

Die Umwandlung von Dioxypyromellithsäureester in ein Derivat des Hexamethylens — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring — gelingt leicht nach der von v. Baeyer***) publicirten Methode.

Zu einer concentrirten heifsen alkoholischen Lösung der Substanz (2 g) wird viel Zinkstaub (10 g) hinzugesetzt und dann unter tüchtigem Umschütteln concentrirte Salzsäure.

Die Umwandlung erfolgt sofort und quantitativ; es scheidet sich nach dem Abfiltriren und Zusatz von Wasser eine völlig farblose Substanz in Nadeln aus.

Durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser wird sie leicht rein in prächtigen farblosen Nadeln erhalten. Die Substanz enthält Krystallwasser und schmilzt darin bei 94°. Bei 110° entweicht das Krystallwasser und die Substanz wird hart und körnig.

0,1312 g bei 110° getrocknet gaben 0,2590 CO_2 und 0,0720 H_2O.

---

*) Monatshefte f. Chem. 1881, 464.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 26.

***) Daselbst **19**, 432.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_{10}$	Gefunden
C	54,00	53,84
H	6,00	6,10.

Der Körper schmilzt bei 142 bis 144° und löst sich schwer nach dem Verlust des Krystallwassers in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; die Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. Die krystallwasserhaltige Substanz dagegen löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung der Substanz Natriumäthylat hinzu, so fällt zuerst ein farbloses Salz und dann bei weiterem Zusatz von Natriumäthylat ein schwach rosa gefärbtes Salz, genau wie beim Succinylobernsteinsäureäther. Durch Kalilauge wird der Körper gelb gefärbt und beim Verdünnen mit gelber Farbe aufgelöst; Säuren fällen ihn unverändert aus.

Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird sie nach einigem Stehen glatt in den Hydrochinontetracarbonsäureester übergeführt.

Dafs der Körper Ketongruppen enthält, beweist die Leichtigkeit, mit der er mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammoniak reagirt.

Erwärmt man über freiem Feuer mit essigsaurem Ammoniak, so entsteht eine gelbe Substanz, die leicht in Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz sich löst. Dieselbe ist stickstoffhaltig und schmilzt bei 115 bis 120°. Sie wird aber nicht durch Behandlung mit Brom und concentrirter Schwefelsäure in Diamidopyromellithsäureester übergeführt, ähnlich wie v. Baeyer *) das Diimid des Succinylobernsteinsäuresters in Paradiamidoterephtalsäureester übergeführt hat. Durch weitere Behandlung mit essigsaurem Ammoniak bekommt man höher

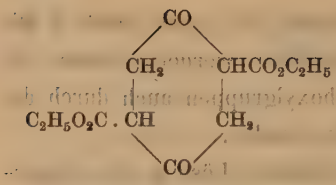
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 429.

schmelzende (180 bis 200°) Producte, die auch nicht in Diamidopyromellithsäureester übergeführt werden können. Es ist wahrscheinlich, dafs die Carboxylgruppen auch durch das essigsaure Ammoniak angegriffen werden.

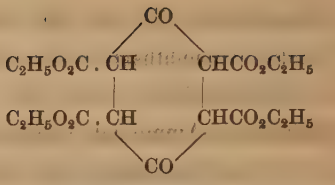
Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diketohexamethylentetracarbonsäureesters mit Phenylhydrazin (zweimal die berechnete Menge) auf 110 bis 120° für 10 Stunden bekommt man in geringer Menge einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper, der vollständig unlöslich ist in Alkohol und daher leicht rein erhalten werden kann. Das Hauptproduct der Reaction ist in Alkohol löslich und bildet eine rothe körnige, nicht einheitliche Masse. Leider war es mir durch Mangel an Material nicht möglich, diese Producte in genügender Menge und Reinheit für eine Analyse darzustellen. Sie sind alle stickstoffhaltig. Das rothe, in Alkohol unlösliche Product zeigt alle Eigenschaften des von Knorr *) in ähnlicher Weise bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureester erhaltenen Dichinizinohydrobenzols. Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; auch in concentrirten Mineralsäuren, woraus es durch Zusatz von Wasser in gelben Flocken wieder ausfällt. Durch salpetrigsaures Natron in essigsaurer Lösung entsteht ein blauer Farbstoff, welcher auch bei Zusatz von salpetrigsaurem Natron zu einer alkalischen Lösung und Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird.

Durch diese Thatsachen ist die grofse Aehnlichkeit von obigem Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester mit dem Succinylobernsteinsäureester in genügender Weise dargethan, welche nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dafs ersterer nichts anderes ist, als der Ester einer Dicarbonsäure der Succinylobernsteinsäure:

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 551 und 2055.



Succinylobernsteinsäureester



Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester.

Um die grofse Analogie der aus Diamidopyromellithsäureester erhaltenen Derivate mit Succinylobernsteinsäureester und seinen Abkömmlingen zu zeigen, stelle ich die Hauptreactionen der verschiedenen Körper in folgender vergleichender Tabelle zusammen:

	Eigenschaften	Lösungen	Eisenchlorid	Natriumäthylat	Brom in CS_2	
Succinylobernsteinsäureester	farblose Nadeln, Schmpt. 126 bis 127°	fluorescirenschwach blau	kirschrothe Färbung	farbloses, dann schwach rosa gefärbtes Salz	Paradioxyterephtalsäureester	
Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester	farblose Nadeln, Schmpt. 142 bis 144°	fluorescirenschwach blau	kirschrothe Färbung	farbloses, dann schwach rosa gefärbtes Salz	Dioxypyromellithsäureester	
					Zn u. HCl in alkoh. Lösungen	HNO_3
Paradioxyterephtalsäureester	hellgelbe Nadeln oder Prismen, Schmpt. 133°	fluorescirenstark hellblau	blaugrüne Färbung	tiefroth gefärbtes Salz	Succinylobernsteinsäureester	*kein* Terephtalsäurechinonester
Dioxypyromellithsäureester	hellgelbe Nadeln, Schmpt. 126 bis 128°	fluorescirenstark hellblau	blaugrüne Färbung	tiefroth gefärbtes Salz	Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester	Pyromellithsäurechinonester

	Eigenschaften	Lösungen	Eisenchlorid	Zn u. HCl in alkoh. Lösung	HNO_3
Paradioxyterephtalsäure	gelbe Blättchen	gelbgrün mit grüner Fluorescenz	intensiv reinblaue Färbung		CO_2-Abspaltung; Nitranilsäure
Dioxypyromellithsäure	schwach gelbe breite Nadeln	gelb mit grüner Fluorescenz	intensiv reinblaue Färbung		CO_2-Abspaltung; Zersetzung
Paradiamidoterephtalsäureester	goldgelbe Nadeln, Schmpt. 168°; stark basisch	braun mit goldgelber Fluorescenz		Succinylobernsteinsäureester	*kein* Terephtalsäurechinonester
Diamidopyromellithsäureester	feuerrothe Prismen, Schmpt. 134°; schwach basisch	roth mit gelbrother Fluorescenz		Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester	Pyromellithsäurechinonester

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

	Eisen-chlorid	Lösungen	Eigen-schaften	
Paradi-oxytere-phtal-säure		gelbgrün mit grüner Fluores-cenz	gelbe Blättchen	
Dioxypy-romellith-säure		intensiv reinblaue Färbung	schwach gelbe grüner Fluores-cenz	
Paramido-pyromel-lithsäure-ester		braun mit gold-gelber Fluores-cenz	gelbgelbe Nadeln, Schmpt. 168°; stark basisch	
		rot mit gelb-roter Fluores-cenz	tiefer-rote Prismen, Schmpt. 184°; schwach basisch	

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.